

双离子束溅射淀积 DLC 膜的红外特性

王维浩 刘贵昂 王天民

(兰州大学 材料科学系,兰州 730001)

黄良甫 罗崇泰 刘定权 徐 明 杨一民

(兰州物理研究所,兰州 730001)

提 要

用双离子束溅射法在 50°C 以下的玻璃基片上淀积了类金刚石碳(DLC)膜。研究了轰击离子能量、轰击离子束流密度及轰击源内氢/氩流量比例对淀积片红外透射特性的影响。所用波段是 1.5~5.5 μm 。结果表明,对所有淀积样片,其相对透过率均随波长增长而增大。在每组实验中,随如上各可变参量的增大,各样片的相对透过率~波长曲线均有先上升后下降的规律。确定了各组相应的临界参数。结果还表明,轰击源不含氢并不影响 DLC 膜的制取,但轰击源含氢时所制得的膜具有更好的红外透射性。从结构变化的角度解释了上述规律。

关键词: 双离子束溅射淀积, DLC 膜, 红外透过率。

一、引 言

近年来, DLC 膜由于其独特的物理、化学和力学性能而受到世人的注目。迄今,已经发展了好多制备 DLC 膜的技术,如 CVD^[1,2]、PCVD^[3~5]、低能离子束淀积^[6]、溅射淀积^[7~9]及双离子束淀积^[7,10,11]等。后三种技术可统称为离子束淀积技术,对这类技术,影响膜层结构和性能的主要参数有:淀积离子种类、能量、束流密度及是否用离子束轰击、轰击离子种类、能量和束流密度等。B. A. Banks^[7]等比较了单束溅射和双束溅射淀积膜的异同,发现离子的辅助轰击导致了更多的被认为是 DLC 特性起因的 sp^3 键。M. J. Mirch 等^[10]比较了单束淀积膜和双束淀积膜。表明,膜中含氢量的不同是导致膜层性能不同的主要因素,较多的氢含量导致了较高的红外透过率。N. Savvides 等人^[9]用磁控溅射法制备了无氢的 DLC 膜,认为氢并不是制备 DLC 膜的必要前提,只是氢的加入能改善膜的 DLC 行为。最近, D. B. Kerwin 等^[11]也用单束溅射、双束溅射及原离子束淀积法制备了 DLC 膜并进行了比较。结果表明,氢的作用影响到膜层的电阻率、红外透过率及膜层应力等。同时也认为,离子的辅助轰击使 sp^3 键增加。所有这些及其他一些作者的结果各有异同。由于各实验设备不同,实验参数变化范围也不一样,有时所得的结果及结论往往恰恰相反。因此,到目前为止,对各工艺参数,尤其是离子的辅助轰击对膜层结构和性能的影响尚无一致的看法。

我们用双离子束溅射法,在温度低于 50°C 的玻璃基片上淀积了具有高电阻率的 DLC 膜。结构分析表明,该膜层主要是由立方金刚石微晶和呈网状结构的无序非晶碳组成。其方块电阻率为 $10^5 \sim 10^9 \Omega / \square$ 。本文主要报道轰击离子能量、轰击离子束流及其工作源中氢气

流量大小对玻璃片上的红外透过率的影响,并期望对结果给予合理的解释。

二、实验设备和研究内容

设备是自制的 DSJ-4 型多功能双离子束加工机。其淀积原理如图 1 所示。淀积过程为:从溅射离子源引出束斑直径小(有效直径达 40 mm)、束流密度高(最高可达 32 mA/cm²)的聚焦离子束(Ar⁺),将纯度为 4N 的石墨靶材溅射淀积到玻璃基片上,同时,从轰击离子源引出 ϕ 110 mm 的均匀离子束(Ar⁺ 或 Ar⁺+H⁺)轰击生长中的膜层,以期改善其结构和性能。该机的轰击束流密度及能量分别在 0~1.5 mA/cm² 及 100~1500 eV 内连续可调。两个工件台可通水冷却,并可旋转、倾斜和平动。

本工作的主要目的是研究轰击离子能量、束流及其工作源内氢/氩流量比例对淀积膜的结构和性能的影响。为此,在所有实验中,两个离子源同时工作的时间(即淀积时间)均取作 45 min,溅射源的工作条件一直不变,其离子能量为 1000 eV,束流为 80 mA,氩流量为 1.55 SCOM。工作室压强维持在 2.6×10^{-2} Pa 附近。玻璃片厚 0.17 mm,切成所需形状,经超声波清洗并烘干后装入工件台。每次淀积前均用轰击离子束对表面进行 3 min 的轰击清洗。为保证淀积膜的均匀性,在淀积过程中,两工件台均绕中心轴匀速旋转。基片工件台一直用水冷却,测得基片背面温度低于 50°C。共做了 4 组实验,表 1 列出具体的实验参数。

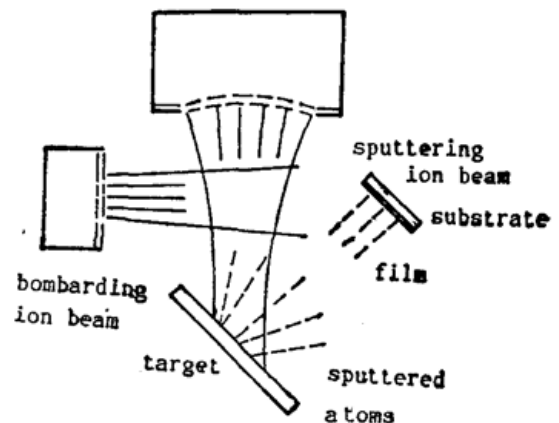


Fig. 1 Schematic of dual-ion beam sputtering deposition

Table 1 Experimental conditions

Names Values Groups	Bombarding ion energy E (eV)	Bombarding ion beam current I (mA)	H ₂ /(H ₂ +Ar) in bombarding source (%)	others
1st group	100	25	0 -- 100	unchanged
2nd group	60 -- 300	25	0	unchanged
3rd group	60 -- 250	25	40	unchanged
4th group	100	0 -35	40	unchanged

三、结果及讨论

对淀积了膜的玻璃片在 1.5~5.5 μ m 的红外区进行了透过率的测定。用淀积片的透过率 $T(\lambda)$ 跟空白基片在同样波长下的透过率 $T_0(\lambda)$ 之比 $T(\lambda)/T_0(\lambda)$ 表示淀积片的红外透过性能。图 2[(a)~(d)]是相应于表 1 所述的 4 组实验中各膜片的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线与各可变参量的关系。可见,所有样品的 $T(\lambda)/T_0(\lambda)$ 均随 λ 增大而增大。这跟以前的报道是相吻合的^[12]。部分样品的 $T(\lambda)/T_0(\lambda)$ 在高 λ 端的局部波段内大于 100%, 即有增透效

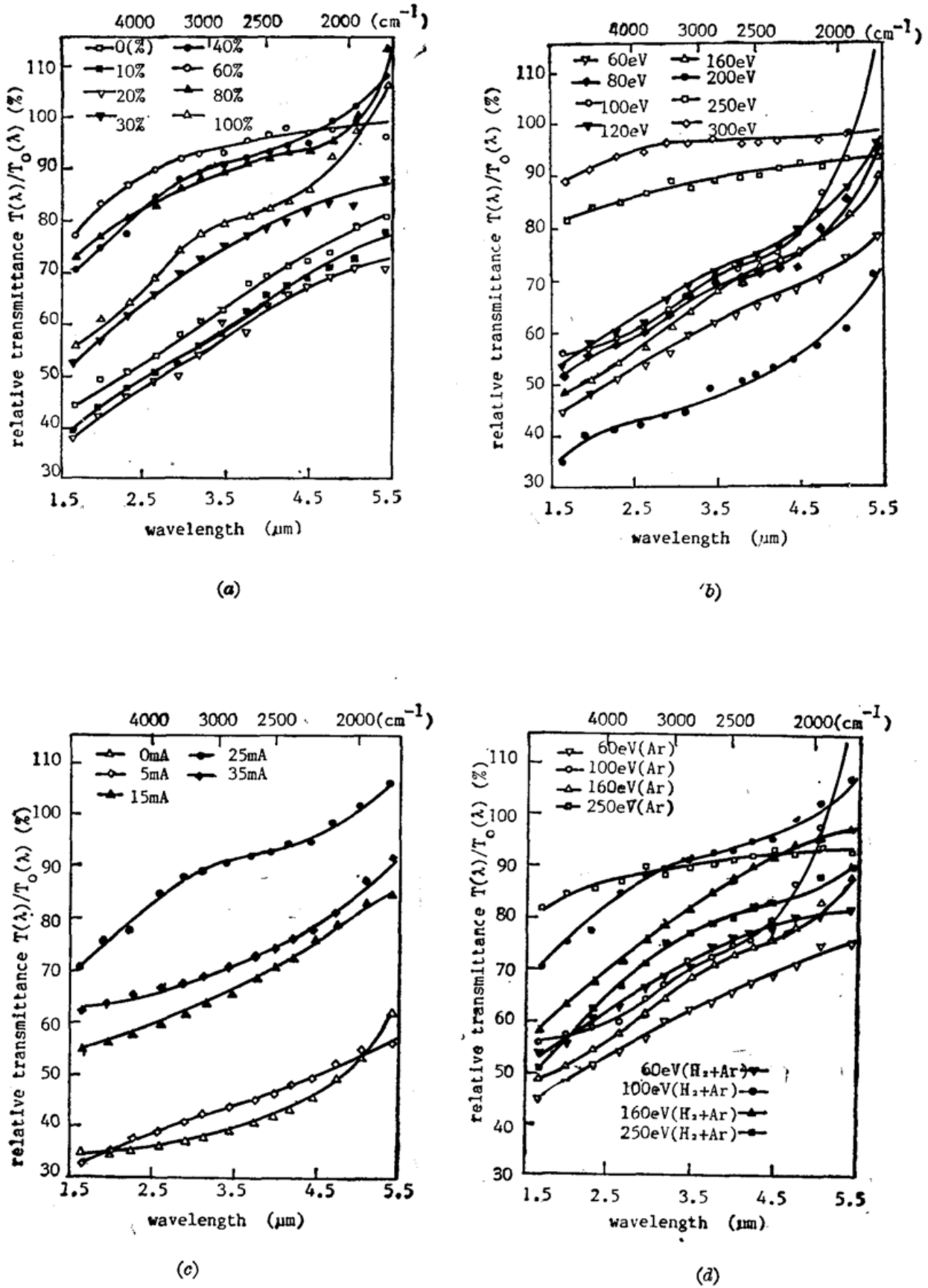


Fig. 2 Relation between $T(\lambda)/T_0(\lambda)$ -curves and the varying parameters corresponding to the experiments 4 groups of shown in Tab. 1

The varying parameters are: (a) $H_2/(H_2+Ar)$; (b), (c) E ; (d) I

应。这是膜层折射率介于玻璃与空气之间,该波段的光在薄膜的两个表面上的反射光因发生干涉相消而造成的。下面分别讨论各可变参数的影响。

1. $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 和 $H_2/(H_2+Ar)$ 的关系

图 2(a) 是第 1 组实验中各淀积片的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线随溅射源氢流量比例 $H_2/(H_2+Ar)$ 的变化关系。可以发现,随 $H_2/(H_2+Ar)$ 的增大, $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线有先上升后下降的倾向。相应的临界 $H_2/(H_2+Ar) = 60\%$ 。表 2 是用 TP-77 型椭圆偏振仪测得的诸膜层的厚度。很明显,那种认为诸膜层的结构一样, $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线随 $H_2/(H_2+Ar)$ 变化纯粹是膜厚变化所致的观点是不对的。我们认为, $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 随 $H_2/(H_2+Ar)$ 增大而上升的现象跟以前的报道是一致的,即氢以补偿膜中悬键的形式进入膜中,使更多的 sp^3 键得以稳定,增大了膜层的类金刚石成分,从而改善了膜层的 DLC 性能,其红外透过率也相应增大^[9~11]。但实验结果中, $H_2/(H_2+Ar)$ 大于 60% 时, $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线反而下降。这跟上述解释是相矛盾的。类似的结果以前也有人得到过。如 Natarajan 等人^[13]发现, DLC 膜的密度和硬度跟氢含量成反比关系。这意味着氢含量愈高,膜的 DLC 性能愈差。我们认为,对这种结果的一个可能的解释是,过高的氢含量使膜层内应力增加,引起膜层折皱,结果使表面漫散射增强,相应地,引起透过率的下降。不过,在本实验中,未发现由于高应力使膜层开裂或剥落的现象。这可能是膜层较薄的缘故。研究表明^[12],只有当膜厚大于一定临界值时才会发生开裂或剥落现象。该组样片的膜厚在 2100~2800 Å,这说明在我们的实验条件下,该临界值大于 2800 Å。

Table 2 Relation between the films' thickness d and $H_2/(H_2+Ar)$ corresponding to the 1st group of experiment in Table 1

$H_2/(H_2+Ar)$ (%)	0	10	20	30	40	60	100
$d(\pm 200)$ (Å)	2400	2400	2600	2100	2500	2100	2800

2. $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 和 E 的关系

(1) $H_2/(H_2+Ar) = 0$

第 2 组实验是在轰击离子源不含氢的条件下进行的,即轰击离子中只有氩离子。图 2(b) 示出该组膜片的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线和 E 的关系。可见,随 E 的增大,诸 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线有同样的倾向,即先上升后下降。对应的临界 E 值为 100~120 eV。这种关系跟 Savvides^[9]所观察到的结果是不一致的。该作者发现,随轰击能量的增大,膜的 DLC 性能是一直减弱的。同样,该结果也不能用膜厚的变化给予解释。表 3 示出膜厚和 E 的关系。可见,若认为膜层结构不随 E 变化,则 $E = 200$ 、160 甚至 120 eV 时膜片应有比 $E = 60$ 、80 或 100 eV 时为高的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线,因为前者对应较薄的膜厚。但事实并非如此。因此,只能从结构变化的角度寻求解释。

我们认为,对上述实验结果,可分两部分来解释。对曲线随 E 增大而上升的现象,可以解释为: E 的增大创造了更多的适合于 sp^3 键形成的微区环境,如瞬时温度峰和压力峰小区,

Table 3 Relation between the films' thickness d and the bombarding ion energy E

E (eV)		60	80	100	120	160	200	250	300
d (± 200) (\AA)	1st group	2400	2800	2400	1600	1600	1400	1100	No net film
	2nd group	2700		2500		2200		2000	

增大了 sp^3 键的密度, 从而增强了 DLC 行为, 使 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线整体上升。而曲线在较高 E 时的下降则是由于过高的 E 值使膜层瞬间微区温度过高, 而淬火能力又不够, 以致于金刚石微晶向类石墨的 sp^2 键转化所引起的。因此, 尽管此时膜层由于受到较强轰击而具有较薄的厚度, 但因其结构中 sp^2 键较多, 故其仍具有较低的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线。这正是 Savvides 所得到的结果和给予的解释。

应注意到, 当 $E \geq 250$ eV 时, $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线重又上升甚至远远超过 $E = 120$ eV 时的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线。其实, 此时 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线的上升并不是膜层 DLC 特性增强所致, 而是因为此时膜层很薄, 甚至无净膜生成, 膜厚影响减小所致。由表 3 可见, $E > 250$ eV 时, 膜厚小于 1100\AA , 有时甚至无净膜生成。

(2) $H_2/(H_2 + Ar) = 40\%$

同第 2 组相比, 第 3 组中唯一不同的是轰击离子源的工作气氛中含有氢气, $H_2/(H_2 + Ar) = 40\%$ 。因此, 比较这两组实验结果有助于理解轰击离子源中的氢离子对淀积膜的作用。

为便于比较, 在图 2(c) 中各画出了四条不同能量下制得的含氢与不含氢样品的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线。可以发现, 随 E 的增大, 第 3 组的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线同样有先上升后下降的倾向, 对应的临界值为 $E = 100$ eV。结合表 3 的膜厚数据可知, 该倾向同样不能用膜厚变化来解释。因此, 我们认为, 该组样品中膜层的形成机理跟第 2 组的相同。但是, 仔细的比较发现, 所有含氢的第 3 组样品均有较其他条件一样但不含氢的第 2 组样品为高的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线。这表明, 虽然轰击束中不含氢离子对制备具有 DLC 特性的膜没有什么影响, 但氢离子的存在的确使制得的膜有了更好的 DLC 光学特性。这跟 Savvides^[9] 的看法也是一致的。再者, 在第 3 组中, $E = 250$ eV 的样片具有比 $E = 160$ eV 的样片为低的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线, 即此时膜还有相当的厚度。表 3 的数据表明, 该膜厚是 2000\AA 。这跟第 2 组相应样品的 1100\AA 形成鲜明的对照。这也从另一个方面说明了氢离子的轰击有利于膜层的稳定。

电阻测量也表明, 第 3 组膜层的方块电阻率在 $10^7 \sim 10^9 \Omega/\square$ 分布; 而第 2 个组中, 其分布范围是 $10^5 \sim 10^7 \Omega/\square$ 。即, 氢离子的轰击使膜层的方块电阻率提高了 2 个数量级左右。这同样说明氢离子轰击在增强膜层 DLC 特性方面的作用。

3. $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 和 I 的关系

由于轰击离子束的均匀区是固定的, 故改变束流大小亦即改变束流密度大小。换言之, 是改变膜层在单位时间内受到的能量相同的离子的轰击次数。很明显, 这种效应与提高 E 值的效果是类似的, 即都是给膜层在单位时间内提供更多的能量。不同之处是, E 的增大会

使膜层原子发生强烈的溅射, 因而使膜厚减薄; 而 I 的增大主要导致膜层更高的温度回升, 对溅射率影响不大, 因而对膜厚不应有很大的影响。据此可以预计, $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线和 I 的关系应同 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线和 E 的关系相似, 而膜层厚度随 I 不会有很明显的变化关系。测量结果与此观点是一致的。如图 2(d) 所示, 淀积片的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线随 I 增大的确是先上升后下降, 对应的临界值为 $I=25$ mA。厚度测量也表明, 除 $I=0$ mA (即没有离子束辅助轰击) 的样片具有较厚的膜层外, 其余样片上的膜厚均在 2500 \AA 左右, 基本上不随 I 变化。如表 4 所示。

Table 4 Relation between the films' thickness d and the bombarding ion beam current I

$I, (\text{mA})$	0	5	15	25	35
$d(\pm 200), (\text{\AA})$	5600	2600	2700	2500	2400

四、结 论

通过上面的分析, 可得如下结论: 用双离子束法在温度低于 50°C 的玻璃基片上淀积了 DLC 膜。得到稳定的 DLC 膜的处理参数可以在很大的范围内变化。对所有淀积片, 其红外透过率 $T(\lambda)$ 均随波长增大而增大 ($\lambda=1.5 \sim 5.5 \mu\text{m}$)。当其他参数固定的, 随轰击离子量、轰击离子束流及轰击源中氢/氩流量比的增大, 淀积片的 $T(\lambda)/T_0(\lambda) \sim \lambda$ 曲线均有先上升后下降的特征。然而, 过高的轰击离子能量导致了膜层强烈的溅射, 有时甚至无净膜生成。对只有氩离子轰击的样片组, 该溅射效应更加明显, 对应的最大轰击离子能量为 250 eV 左右。轰击源中的氢很敏感地影响到膜层的性质: 轰击源含氢时, 所淀积的膜片具有较大的方块电阻率和较高的红外透过率曲线。因此, 当考虑该 DLC 膜在光学器件、尤其是红外器件 (如激光透射窗) 上的应用时, 在淀积过程中给轰击源供给一定量的氢气是必要的。所有上面的结果均可以从结构变化的角度给予解释。

兰州大学测试中心的盛芬玲和兰州大学材料系的伊俊敏同志在实验和成文中给予了不少帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] S. Mutsumoto *et al.*; *J. Mater. Sci.*, 1982, **17**, No. 10 (Nov), 3106~3112.
- [2] A. Sawabe, T. Inuzuka; *Thin Solid Films*, 1986, **137**, No. 1 (Mar), 89~99.
- [3] K. Suzuki; *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**, No. 12 (Mar), 728~729.
- [4] L. P. Anderson *et al.*; *Thin Solid Films*, 1979, **63**, No. 1 (Oct), 155~160.
- [5] M. Kamo *et al.*; *J. Cryst. Growth*, 1983, **62**, No. 3 (Aug), 642~644.
- [6] S. Aisenberg, R. Chabot; *J. Appl. Phys.*, 1971, **42**, No. 7 (Jun), 2953~2958.
- [7] B. A. Banks *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, **21**, No. 3 (Sep/Oct), 807~814.
- [8] S. Aisenberg; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, **A2**, No. 2 (Apr/Jun), 369~371.
- [9] N. Savvides *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3**, No. 6 (Nov/Dec), 2386~2390.
- [10] M. J. Mirch *et al.*; *Thin Solid Films*, 1985, **131**, No. 3/4 (Sep), 245~254.
- [11] D. B. Kerwin *et al.*; *Thin Solid Films*, 1987, **148**, No. 3 (Apr), 311~321.
- [12] H. C. Tsai, D. B. Bogy; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1987, **A5**, No. 6 (Nov/Dec), 3287~3312.
- [13] V. Natarajan *et al.*; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3**, No. 3 (May/Jun), 681~685.

IR transmittance behaviour of DLC films prepared by dual-ion beam sputtering method

WANG WEIJIE, LIU GUIANG AND WANG TIANMIN
(*Department of Material Science, Lanzhou University*)

HUANG LIANGFU, LUO CHONGTAI, LIU DINGQUAN, XU MING AND YANG YIMIN
(*Lanzhou Research Institute of Physice*)

(Received 6 December 1989; revised 9 April 1990)

Abstract

Diamond-like Carbon films were deposited onto the glass substrate at 50°C by dual-ion beam sputtering method. The function of the sputtering apparatus was briefly introduced. The influences of the bombarding ion energy, the bombarding ion beam current density and the ratio of hydrogen to argon gas in bombarding ion source on the infra-red (IR) transmittance behaviour of deposited specimens were investigated in 1.5~5.5 μm wavelength range. It showed that for all specimens, their relative transmittance increase with the increase of wavelengths. For each group of experiment in which only one parameter as described above varied, with the increase of varying parameter, the relative transmittance v.s. wavelength curves all have a trend to increase first and then to drop. The corresponding critical varying parameters in the four group of experiments were determined. Comparison between the non-hydrogenated and the hydrogenated specimens showed that hydrogen in the bombarding ion source was not strictly for the deposition of DLC films, but adding a certain amount of hydrogen could reduce the sputtering of growing films and could improve the IR transmittance behaviour of the films. The observed results were discussed and explained in terms of structure changes.

Key words: dual-ion beam sputtering deposition, DLC films, infra-red transmittance.